

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048862

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/44

H01M 10/40

H02J 7/10

(21)Application number : 11-008244

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 14.01.1999

(72)Inventor : TAKEUCHI YOJI
MIURA FUSAYOSHI
KANZAKI MASAO
SAEKI TORU

(30)Priority

Priority number : 10147443 Priority date : 28.05.1998 Priority country : JP

(54) CHARGING METHOD FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a charging method for sufficiently exhibiting performance of an electrode by setting a constant voltage value in initial charging, producing suitable amount of protective films on a negative electrode, and preventing reduction of electrolyte.

SOLUTION: In a charging method for a nonaqueous secondary battery, using carbonaceous material as a negative electrode active material capable of doping and de-doping lithium ion, when initial charging of the nonaqueous secondary battery is performed, a constant current value is set in the range of 0.02 to 1.0 CmA, a constant voltage value is set in the range of 1.0 to 3.8 V, and the constant-current and constant-voltage charge is performed. Moreover, a constant current value is set in the range of 0.02 to 0.5 mA/cm, a constant voltage value is so set that negative electrode potential is in the range of 0.5 to 1.5 Vvs. Carbon dioxide atmosphere of Li/Li⁺ is made, and the constant-current and constant-voltage charge is performed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48862

(P2000-48862A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 10/44		H 0 1 M 10/44	A
10/40		10/40	Z
H 0 2 J 7/10		H 0 2 J 7/10	B
			H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-8244	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成11年1月14日 (1999.1.14)	(72) 発明者	竹内 要二 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-147443	(72) 発明者	三浦 房美 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32) 優先日	平成10年5月28日 (1998.5.28)	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池の充電方法

(57) 【要約】

【課題】 初回充電時に定電圧値を設定し、適切な量の保護被膜を負極に生成させて、電解液の還元を防ぎ電極の性能を充分発揮させる充電方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法であって、前記非水系二次電池の初回充電を行う際に、定電流値を0.02~1.0 C m A、定電圧値を1.0~3.8 Vの範囲に規定し、定電流定電圧充電を行うことおよび、低電流値を0.02~0.5 m A / c m、定電圧値を負極電位が0.5~1.5 V v s. L i / L i + の範囲になるように規定し二酸化炭素雰囲気として定電流定電圧充電を行うことを特徴とする非水系二次電池の充電方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法であって、

前記非水系二次電池の初回充電を行う際に、定電流値を0.02～1.0CmAに、定電圧値を1.0～3.8Vの範囲に規定し、定電流定電圧充電を行うことを特徴とする非水系二次電池の充電方法。

【請求項2】負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法であって、

前記非水系二次電池の初回充電を行う際に定電流値を0.02～0.5mA/cm²、定電圧値を負極電位が0.5～1.5Vvs. Li/Li⁺の範囲になるように規定し、かつ電池内を二酸化炭素雰囲気として定電流定電圧充電を行うことを特徴とする非水系二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ、脱ドーブし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法としては、充電電流値の大きさを一定（電流値I_s）にする定電流領域Z_iと充電電圧値Eの大きさを一定（電圧値E_s）にする定電圧領域Z_vにより充電するとともに、低電圧領域Z_vにおける充電電流Iの大きさを検出し、電流検出値が予め設定した電流設定値に達したら充電を終了する方法の開示がある（特開平5-111184号公報）。

【0003】この方法は非水系の二次電池、特にリチウムイオン二次電池の急速充電法として有効である。しかし、電池内の電極が一度も使用されていない初回の充電時には、定電流、定電圧充電時の電流値、電圧値を最適化しないと電池の電極特性を充分引き出すことはできない。上記の方法で、初回から電極の理論容量に対しその100%分充電することは電極に少なからず悪影響を与えることが予想できる。その悪影響を具体的に挙げると、電解液が電極内部に充分含浸されないうちに、電極を酸化および還元状態にすると、活物質の酸化還元に並行して、少なからず電解液が酸化還元されることが予想できる。本来、不均一な電極反応や電解液の酸化還元は起こさないようにすべきである。

【0004】特開平5-144472号公報には、過放電後の容量劣化を抑制するために、負極の炭素質材料に予め金属リチウムを貼付け、電位差等によりリチウムを炭素質材料に供給し、負極炭素質材料に充電可能なリチウムを保持させる開示がある。しかし、この方法では、活性で不安定

な金属リチウムを用いるため管理などがやっかいであるという不具合がある。

【0005】一方、非水系二次電池、特にリチウムイオン二次電池に使用されている電極活物質は、充電と放電の状態の違いで、格子定数が変化したり（正極）、層間距離が変化することが知られている（負極）。よって、二次電池の電極全体でみると膨脹、収縮を起こしていることとなる。初回充電されるまでは、電解液は電極の細孔に物理的性質にのみ依存して含浸している状況である。この物理的な含浸状態から電極理論容量に対してその100%分充電するよりは、最初に浅い充放電を行い、電極を膨脹、収縮させ、電解液を電極活物質になじませ、その後、前回よりも深い充電を行うのが、活物質に与える負担は少ないと予想される。

【0006】また、金属リチウムを負極に用いるリチウム二次電池においては、初回の充電時、1.2～0.8Vvs. Li/Li⁺の負極電位において、電解液の還元のため負極表面にバシベーション膜なる保護膜が形成されることが報告されている（D.Aurbach, Y.Ein Eli, O.Chusid, Y.Carmeli, M.Babai and H.Yamin, J.Electrochem. Soc., 141.603(1994)）。

【0007】このバシベーション膜は、負極表面の炭素質材料と電解液とのさらなる反応を抑制し、負極上での反応を安定させることが期待できる。しかし、先に述べたように、このバシベーション膜が生成されるのは、初回の充電時、1.2～0.8Vvs. Li/Li⁺の負極電位であるため、初回充電時に定電圧値を設定し、適切な量の上記のバシベーション膜を生成させることが有効であると推測される。

【0008】従来提案されている方法では、通常リチウムイオン二次電池を上限電圧値を4.2Vの定電圧充電値に設定して、初回充電を実施した場合、負極電位がバシベーション膜が生成する1.2～0.8Vvs. Li/Li⁺の条件でいられるのはごく短時間で、前記のバシベーション膜が負極で十分形成されているとはいえない。

【0009】また、同じく金属リチウムを負極に用いるリチウム二次電池において、電解液中に炭酸ガスを吹き込んだ場合、サイクル寿命が向上するという報告がある（逢坂哲彌他、電気化学、62、451（1994））。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、初回充電時に定電圧値を設定し、上記の適切な量の保護被膜を負極に生成させて、電解液の還元を防ぎ電極の性能を充分発揮させる充電方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の非水系二次電池の充電方法は、負極活物質としてリチウムイオンをドー

ブ、脱ドープし得る炭素質材料を用いた非水系二次電池の充電方法であって、前記非水系二次電池の初回充電を行う際に、定電流値を0.02~1.0CmAに、定電圧値を1.0~3.8Vの範囲に規定し、定電流定電圧充電を行うことを特徴とする。

【0012】前記非水系二次電池の初回充電を行う際に、定電流値を0.02~0.5mA/cm²、定電圧値を負極電位が0.5~1.5V vs. Li/Li⁺の範囲になるように規定し、かつ電池内の雰囲気を二酸化炭素として定電流定電圧充電を行うことを特徴とする。本発明の非水系二次電池の充電方法は、リチウムイオンをドープまたは脱ドープしうる炭素質材料を負極活物質として用いた非水系の二次電池の初回充電を行う際に、その充電条件を図3に示す充電経過グラフに従い定電流値を0.02~1.0CmA、定電圧値を1.0~3.8Vの範囲に特定して定電流充電を行い、その後定電圧充電を行うものである。ここでCmAは該当電池の公称容量を1時間で満充電にする電流値を意味する。

【0013】この方法で製造された電池の初回充電をすることで、電池を構成している電極は、充放電が浅く電極活物質が著しい酸化または還元状態にさらされることなく、電池の充放電に伴う電極活物質の膨脹、収縮の効果で電解液を電極活物質へ充分なじませることができ、この方法で充電することで、初回充電時、ごく小さい電流値で負極を上記の電位範囲に保ちながら充電することになり、負極表面に従来より緻密な保護被膜が形成される。この初回充電時、電池系内が炭酸ガスで満たされていたならば、被膜は炭酸リチウム(Li₂CO₃)成分が従来よりも多く形成される。この被膜が従来と異なる成分で緻密であることで、混入水分などによる負極の劣化を抑制でき、負極電圧を長期間安定に保つことができる。

【0014】したがって、電池内特に電解液を炭酸ガスを充分含んだ雰囲気として初回充電を行うことが好ましい。この初回充電方法で処理した電池は、電池容量が増加し、充放電サイクル試験時の容量維持率が向上し、高い信頼性を提供できる。また本発明の初回充電方法で処理した電池は、保存後の容量劣化が少なくなり、高い信頼性を確保できる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池は非水系であり、原理的にはセパレータを介して正極活物質と負極活物質を有し、正極活物質における集電体が正極、負極活物質における集電体が負極となる。正極活物質は、リチウムイオンを脱ドープし得る物質であればよく、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムクロム酸化物、リチウムモリブデン酸化物、リチウムチタン酸化物などが利用できる。特に好ましいのはリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物が利用できる。

【0016】負極活物質は、リチウムイオンをドープまたは脱ドープし得る炭素質材料、例えばグラファイト、熱分解炭素、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス、有機高分子の焼成体などが利用できる。正極活物質と負極活物質はそれぞれ粒子状とし、金属箔を用いた集電体にそれぞれ塗工する。そしてセパレータを介して渦巻き状に巻回し、さらに、電池缶に収容してリード線を取り付けるとともに、電解質溶液を含浸して封止する。

【0017】非水系電解質溶液の電解質としては、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLiなどのリチウム塩のいずれか1種または2種以上を混合して使用する。また、電解質溶液の溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのいずれか1種または2種以上を混合して使用できる。

【0018】セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微多孔膜の一種または二種以上を貼り合わせ膜、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの不織布の単独膜または前記微多孔質膜との貼り合わせ膜を使用する。なお、特に好ましいのはポリエチレン製の微多孔質膜である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。なお、本発明がこれに限定されるものではないことは言うまでもない。図1に本実施例で用いた円筒形リチウム二次電池の断面斜視図を示す。電池の正極板1は、活物質のリチウムマンガンスピネル(LiMn₂O₄、平均粒径7μm、90重量部)、導電助材のケッチェンブラック(7重量部)および結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末(7重量部)をN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し20μmの圧延アルミニウム箔(正極集電体)に塗布乾燥後の片面が70μmになるように圧延した。

【0020】負極2は活物質の人造黒鉛(平均粒径25μm、90重量部)と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末(10重量部)とをN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し、厚さ20μmの銅箔(負極集電体)上に塗布乾燥の後、片面厚さ40μmになるように圧延した。これら帯状の電極とポリエチレン製多孔質セパレータ3(厚さ25μm)とを円状に巻回して電極群を形成した。

【0021】電解液は含水量を50pp以下に調製したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合物に、六フッ化リン酸リチウムを溶解して

調製した。上記の電極群を図1に示すように、ニッケルメッキを施した鉄製負極缶4に装填した。その際、負極板2中銅に接続しておいたリード線7bを上記負極缶4の底部に、一方正極板1中のアルミニウム箔に接続しておいたリード線7aをニッケルメッキを施した鉄製正極キャップ5にそれぞれ溶接した。次いで、この負極缶4内に正極キャップ5を被せて絶縁体6封止してかしめ、円筒形リチウム二次電池を作製した。この電池の公称容量は130mAhである。

【0022】(実施例1) 上記方法で形成した電池を、以下の初回充放電をおこなった。充放電条件として、環境温度20℃、1/3CmAの定電流、3.8Vの定電圧で4時間、定電流定電圧充電した後、1/3CmAで3.0Vまで定電流放電した電池を実施例とした。

【0023】同じく上記の方法で形成した電池を、初回充放電条件として、環境温度20℃、1/3CmAの定電流、4.2Vの定電圧で4時間、定電流定電圧充電した後、1/3CmAで3.0Vまで定電流放電した電池を比較例とした。実施例と比較例について、初回充放電を行った後、環境温度20℃、1/3CmAの定電流、4.2Vの定電圧で4時間、定電流定電圧充電した後、1/3CmAで3.0Vまで定電流放電するサイクルを1回(通算2回目)、その後、環境温度20℃、1CmAの定電流で電池電圧が4.2Vに達したら充電終了、放電は、1CmAで3.0Vまで定電流放電するサイクルを80回(初回からの通算82回)実施するサイクル評価でその効果を確認した。

【0024】表1に実施例と比較例の初回、2回目の放電容量を示す。また、図2に2回目の放電容量を100とした際のサイクル毎の容量変化を縦軸に容量維持率、横軸に充放電サイクル数を取り、サイクルの増加に伴う電池の容量維持率をグラフで示した。表1に示すように実施例では2回目の放電容量が124.6で比較例のそれの118.7より大きくなっている。また、図2から明らかなように、実施例の電池の容量維持率は、比較例の場合よりも各サイクル数において高い維持率を示していることが分かる。

【0025】

【表1】 放電容量

	実施例	比較例
1回目	22.5	120.4
2回目	124.6	118.7

(実施例2) 上記方法で得た電池を、初回充電条件として、環境温度20℃、0.05mA/cm²の定電流、3.0Vの定電圧で4時間定電流定電圧充電した後、電流値を0.5mA/cm²に設定し、4.2V定電圧で

6時間定電流定電圧充電した。その後3.0Vまで0.5mA/cm²で定電流放電した電池を実施例2とする。実施例2の初回充電時における負極の電位を参照極に金属リチウムを用いて観察した結果を図4に示す。この図4より0.05mA/cm²、3.0Vの定電流定電圧状態のときは負極の電位が、リチウムに対し、1V付近に保持されていることが分かる。

【0026】用いる非水系電解質溶液に二酸化炭素をバブリングさせ、電解液含浸作業と電池の封缶作業を二酸化炭素雰囲気で行う以外、全く同様の手順で作製した電池を実施例3とする。比較例2には、上記の方法で得た電池を、初回充放電条件として、環境温度20℃、0.5mA/cm²の定電流、4.2Vの定電圧で6時間、定電流定電圧充電した後、0.5mA/cm²で3.0Vまで定電流放電した電池を用いた。

【0027】実施例2と同様に、比較例2についても、初回充電時における負極の電位を参照極に金属リチウムを用いて観察した結果を図5に示す。実施例2と異なり、負極の電位は充電開始1時間経過付近から、リチウムに対して0.5V程度まで下がるのが分かる。実施例2、3と比較例2について初回充放電を行った後、電池の基準容量を測定した。充放電条件は、環境温度20℃、1mA/cm²の定電流、4.2Vの定電圧で4時間、定電流定電圧充電した後、0.5mA/cm²で3.0Vまで定電流放電するサイクルを5回実施した。その5回目(通算6回目)の放電容量を保存前の基準容量とした。

【0028】基準容量測定の後、環境温度20℃、1mA/cm²の定電流で4時間、定電流定電圧充電した後、60℃の恒温槽に21日間保存した。保存後、環境温度20℃、0.5mA/cm²で3.0Vまで定電流放電し、保存期間の容量維持率を測定した。その後、先に基準容量を測定した条件で再び5回充放電を繰り返し、5回目の放電容量を保存後容量とした。下記の表2に実施例2、3と比較例2の容量維持率、保存前後の容量変化率を示す。なお、容量維持率、変化率は基準容量を100とした相対比で表した。

【0029】表2から明らかなように、本発明により保存による特性変化の小さい電池を提供できる。

【0030】

【表2】

	維持率	変化率
実施例2	65	82
実施例3	68	83
比較例2	52	70

【0031】

10

20

30

40

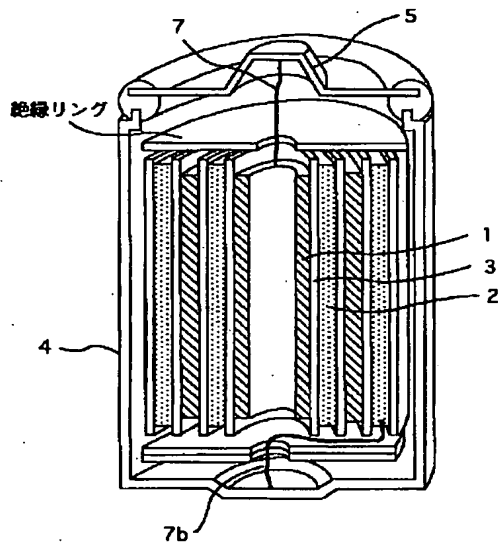
50

【発明の効果】上述したように本発明の非水系二次電池の充電方法では、初回充電時に負極電位が1.2～0.8 V vs. Liで電解液溶媒が還元され、負極表面上に保護被膜が形成され、この保護被膜はリチウムイオン伝導性はあるが電子伝導性はなく電解液の還元を抑制できる。

【0032】本発明の充電方法では、従来の充電上限電圧の4.2 Vに比し3.8 V以下と初回は浅い充放電にしたので、上記の保護被膜を適切に形成することができる。また負極活物質は著しい酸化・還元状態にさらされることなく活物質の膨潤・収縮により電解液を電極になじませることができる。よって、本願発明の電池は、電池容量が増加し放電サイクル試験の容量維持率が向上し、高い信頼性の二次電池を得ることができる。

【0033】本発明の請求項2に記載の充電方法は、高温保存後の容量劣化が少なく、高い信頼性を有する。これは初回充電時、ごく小さな電流値で負極を特定の電位範囲で充電するので負極表面に従来より緻密な保護被膜が形成される。この初回充電時に電池系内が二酸化炭素*

【図1】



*で満たされているので保護膜の炭酸リチウム成分が従来より増え、混入水分などによる負極の劣化を抑制でき、負極電圧を長期間安定に保つことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例で充電試験に用いた二次電池の断面模式図である。

【図2】実施例および比較例の充放電サイクル数と電池容量維持率の関係を示すグラフである。

【図3】本電池の充電条件の電圧・電流の経過を説明するグラフである。

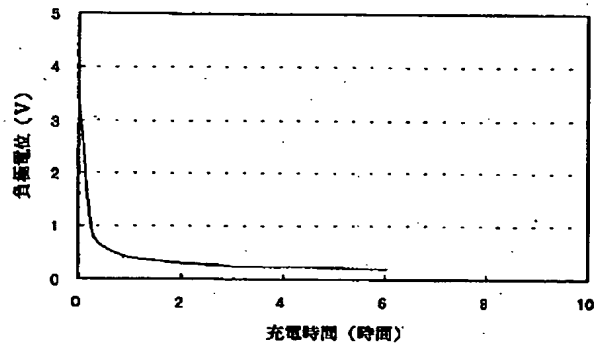
【図4】実施例2の電池の初回充電時の負極電位の経過を示すグラフである。

【図5】比較例2の電池の初回充電時の負極電位の経過を示すグラフである。

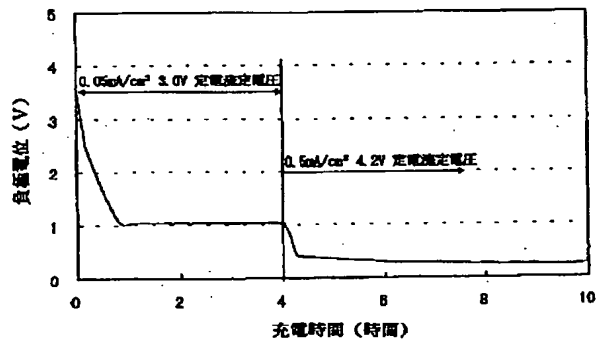
【符号の説明】

1. 正極板、2. 負極板、3. セパレータ、4. 負極缶、5. 正極キャップ、6. 絶縁体、7a. 正極リード、7b. 負極リード

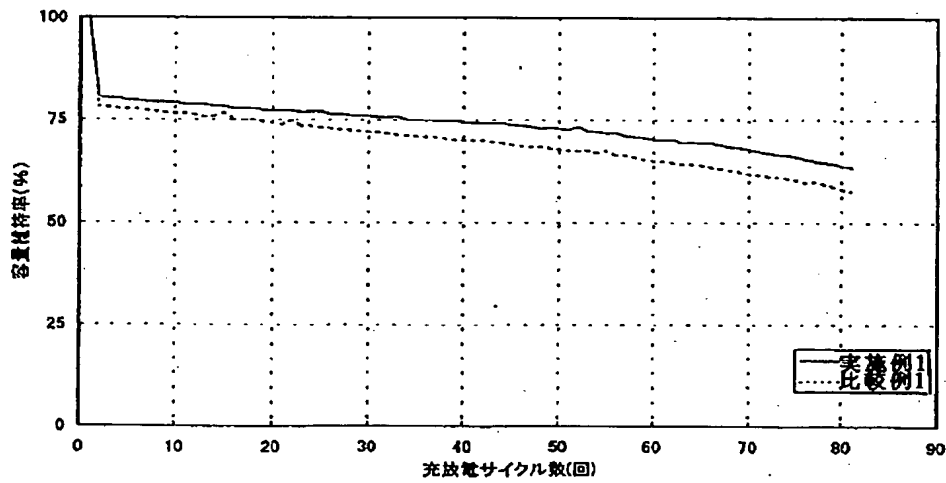
【図4】



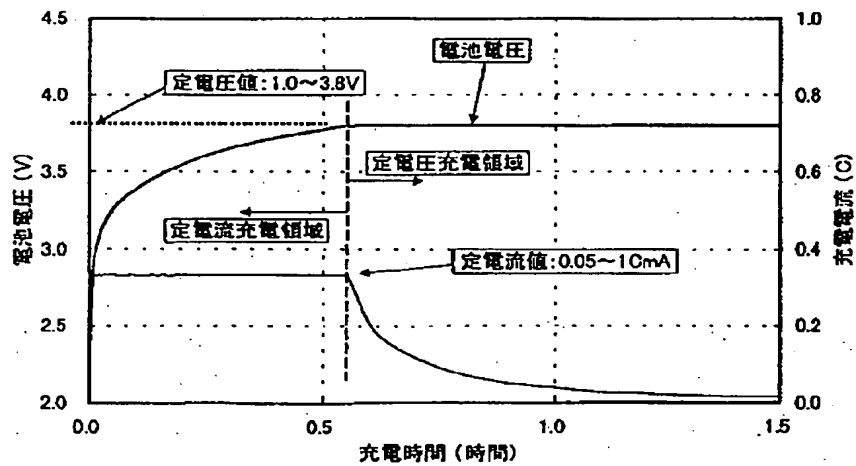
【図5】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 神崎 昌郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐伯 徹
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内